



# 走向现实的“纳米催化”\*

包信和 申文杰 潘秀莲 傅强 李微雪

(催化基础国家重点实验室(中国科学院大连化学物理研究所) 大连 116023)

**摘要** 作为关键和核心技术,催化在能源、环境、农业以及人类健康等领域正发挥着越来越重要的作用。借助纳米科学和技术的发展和进步,以纳米体系的电子调制为理论基础,通过纳米层次对催化剂形貌的调变,高活性晶面定量设计和控制暴露得以实现;从理论上预示并实验验证了碳纳米管的“协同限域效应”和金属-氧化物的“界面限域效应”。根据大量的实验研究和理论分析,提出“纳米限域催化”的新概念,并在 CO 氧化、合成气定向转化和燃料电池相关的催化过程中得到了初步验证。

**关键词** 催化,纳米,碳材料,能源

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2011.07.006



包信和院士

长期以来,催化作为关键的核心技术,在石油炼制、合成化肥和纤维、汽车尾气处理等国民经济的诸多方面发挥了巨大的作用<sup>[1]</sup>。近年来,资源优化利用和社会可持续发展的强大需求使与能源、环境、农业和人类健康密切相关的化学工业面临着一场重大的变革,我国国民经济发展对煤的清洁高效综合利用、煤转天然气、煤制重要化学品、CO<sub>2</sub>的有效利用以及氢能燃料电池等技术的重大需求,使作为主导和关键技术的催化也正在经历着一场重大的科学和技术的创新,使之更

加强强调通过对催化过程和催化剂的选择和调控,追求温和条件下的高转化率和目标产物 100% 的选择性。

实现催化过程的调控是催化化学乃至整个化学领域的“圣杯”,长期以来,人们做了大量的研究。现在,人们已经知道,催化作用相关的关键步骤,如反应物的吸附、扩散和产物的脱附等均涉及到催化剂表面与反应物种之间的电子传递;催化剂表面价电子的分布和结构对催化相关的特性,如反应活化能垒的高低(对应于反应活性)和反应通道(对应于选择性)有直接的调控作用<sup>[2-7]</sup>。近年来,纳米技术以及纳米粒子的独特物理和化学特性引起了科学界的广泛重视,涉及“纳米”的研究已在各个领域得到了非常迅速的发展<sup>[8]</sup>。事实上,催化研究自开始就广泛涉及纳米尺度问题。人们很早就发现,催化反应往往不能在体相(Bulk)金属表面上发生,而催化问题也不是一个单分子或单原子问题。随着近年来对

收稿日期:2011年1月13日



纳米粒子特性认识的加深以及相关学科的发展,催化研究工作者敏锐地认识到,纳米技术以及纳米概念与催化的结合是催化科学发展的一个巨大机遇。催化中的纳米粒子与体相金属相比,除了有较大的暴露表面和不同的原子结构组合外,在电子和分子轨道性质上还存在着由粒子尺寸降低产生的量子效应和纳米尺度的孔道显示的电子限域效应。现已知道,大量原子组成的固体体相材料的价电子为连续的“能带”,当这类体相材料在某一方向上减小,特别是减小到纳米尺度时,电子在该方向的运动就受到空间的束缚和限域并离散化。这种基于限域效应的电子运动特性的变化将导致体系电子结构特别是价电子结构的改变(图1),如果将这类体系用

“限域催化”新概念<sup>[9]</sup>。

## 1 碳纳米管的限域效应和催化调控

碳纳米管是石墨烯片以一定的曲率卷曲后,形成的具有规整的纳米级管腔结构的碳材料。卷曲过程造成了通常意义上的石墨结构中具有  $sp^2$  杂化特性的大  $\pi$  键发生畸变,使电子密度由管内向管外偏移,从而在管内外形成电势差,导致了碳纳米管呈现出有别于其他传统碳材料的独特的物理和化学特性(图2)。碳纳米管的纳米级管腔不仅为纳米催化剂和催化反应提供了特定的几何限域环境,而且其独特的电子结构将会对管内外催化剂的电子转移特性有独特的调制作用。

本文介绍在碳纳米管孔道中高效组装催化活性组份的技术。该技术涉及对新鲜制备的碳管进行清洁和化学剪裁,然后在管腔中填充催化剂粒子。具体方法是:在碳管外表面控制沉积金属粒子(如银和铁等),通过其催化氧化在碳管表面

引入缺陷,并进一步借助硝酸溶蚀,将微米尺度的碳管剪裁成 100—500nm 长的片段。然后采用化学修饰并辅之超声波技术,实现对一些金属及金属氧

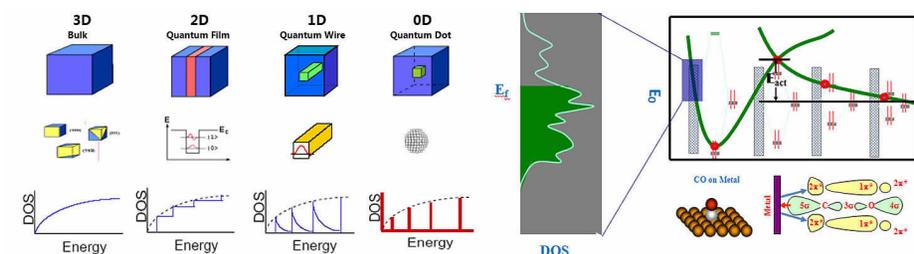


图1 纳米体系对材料表面价电子态的调控和催化过程中价电子作用

作催化剂,其催化性能也必将会受到调控。而且,从原理上来说,通过体系尺度的连续改变,实现催化特性的“自由”调控,这是催化研究梦寐以求的目标,有可能带来催化领域的一场革命。

本文从限域体系对电子结构的调控为基础和出发点,系统地对比体系尺寸变化导致催化特性调控进行实验和理论研究。通过碳纳米管限域的纳米粒子高效催化合成气转化和金属界面限域的配位不饱和 FeO 纳米岛催化 CO 脱除反应等实例,阐述并验证了基于纳米尺度调控原理提出的

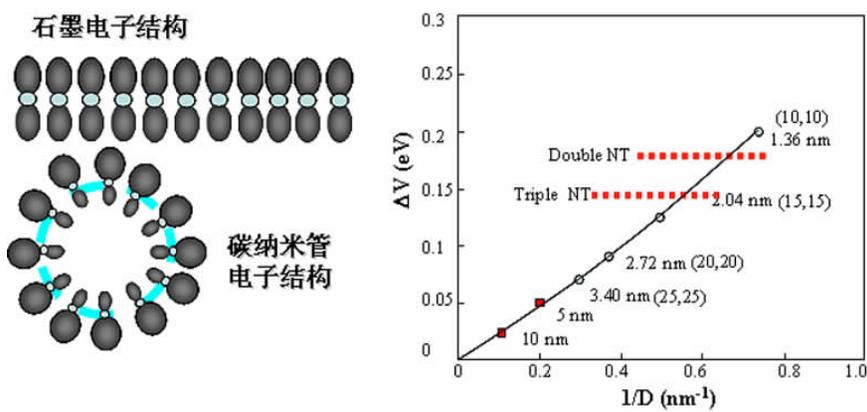


图2 碳纳米管的电子结构示意图及计算得到的不同直径碳管内外的电势差

化物纳米粒子在碳管内高效(大于75%)的控制填充,其粒子尺寸可控制在2—5nm范围内(图3)<sup>[10]</sup>。

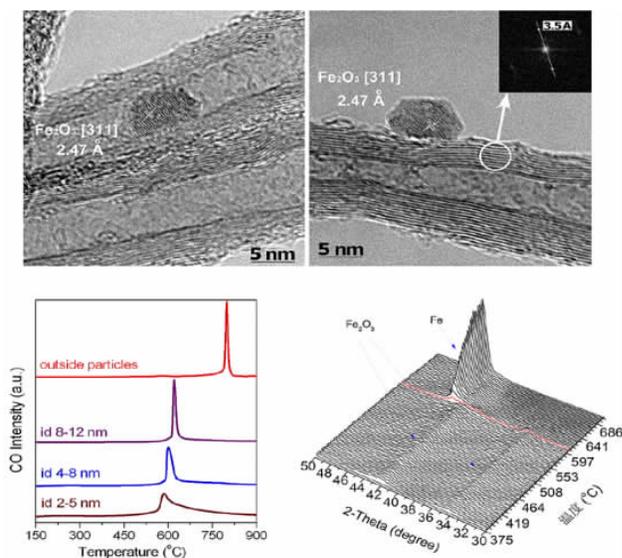


图3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子在纳米碳管孔道内外的组装和对铁氧化物纳米粒子氧化还原性能的调变作用<sup>[12]</sup>

碳纳米管的限域效应对组装在其孔道内的金属和其氧化物的氧化还原特性具有调变作用。采用内径4—8nm的多壁碳管,组装在其孔道内的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子还原为金属铁的温度比位于外壁的粒子降低了近200℃,并且随着所采用的碳管内径的减小,其还原温度同步下降(图3)。相同条件下,金属铁被氧化为铁氧化物的特性也受到碳管明显的调制,管内金属铁的氧化反应活化能升高了4KJ/mol左右,这意味着在相同条件下,置于碳管内的金属铁的氧化(如腐蚀等)速率将会被明显减缓<sup>[12]</sup>。

碳管对组装在其孔道内的金属及其氧化物的氧化还原特性的调变作用对催化反应,尤其涉氢反应具有重要意义。以组装有金属铁(Fe)粒子的碳管作为合成气转化为液体燃料(GTL)反应的催化剂,与分散在碳管外壁的铁催化剂进行对比,发现管腔内的铁催化剂在反应条件下更容易形成具有较高催化反应活性的碳化铁物种,其催化反应生成高碳烷烃(五个碳以上的油品)的产率比管外提高了近一倍(图4)<sup>[13]</sup>。

对这一发现的进一步拓展和深化是将组装到

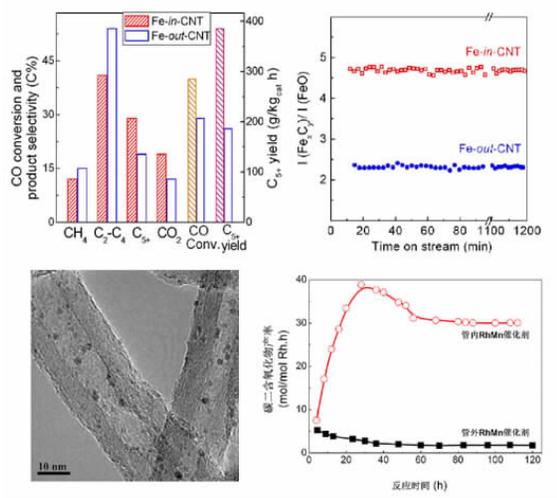


图4 碳管限域的纳米铁催化合成气费托反应的活性相及其反应性(上图)<sup>[13]</sup>,碳纳米管内的Rh-Mn催化剂催化合成气制乙醇的特性(下图)<sup>[14]</sup>

碳管管道内的Rh-Mn纳米粒子用作合成气转化制乙醇反应过程的催化剂。碳管管腔内的缺电子特性改变了催化剂活性组份的还原性能,促进了CO分子在还原态Rh-Mn物种上的吸附和解离,催化生成碳二含氧化合物(主要为乙醇)的产率明显高于直接担载在相同碳管外壁的催化剂(图4)。通过大量表征结果综合分析表明,这类复合催化剂上所表现出的独特催化性能为碳管和金属纳米粒子体系的“协同束缚效应”所致<sup>[14]</sup>。

为从分子水平上理解碳管一维纳米孔道对金属催化剂性质和结构的修饰及催化性能的调变作用的本质,采用第一性原理、蒙特卡罗和密度泛函等方法开展的理论计算和模拟表明,碳管特殊的结构引起合成气分子在管内外分布不均匀,如 $\text{H}_2$ 和CO分子在碳管腔内发生富集,且CO的富集程度比氢高。与碳管外相比,碳管内的CO/ $\text{H}_2$ 相对浓度比较高,这可以促进反应的进行,并可能改变反应的选择性。

纳米碳管的电子限域效应提供了一种不改变催化剂组成,而能有效、定量地调控多相担载催化剂表面结构和电子性质的可能途径,从而使在分子水平上对催化剂进行设计变得越来越现实。在此基



础上提出的纳米系统催化的“协同束缚”概念,从理论上揭示了催化特性通过体系尺度“自由”调控的可能性,丰富和完善了相关催化理论,使我们对纳米体系“大小决定性质”的认识得到进一步深化。

## 2 纳米催化的形貌效应

通过调节催化粒子的尺寸来提高反应性能是纳米催化研究的常规方法。研究表明,催化材料的形貌也是设计和制备高效催化剂的关键因素之一。通过改变催化剂的形貌可以定量地设计和优先暴露高活性晶面,进而提高活性中心的表面密度。随着近年来材料制备科学的快速发展,我们深入研究了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料在一定纳米尺度下的形貌与反应活性的关系。通过对制备条件的精确调控,制备了结构规整的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒(直径 5—15 nm、长度 200—300 nm)。这类棒结构的纳米材料即使在  $-77^\circ\text{C}$  水汽存在的条件下仍然可以催化 CO 的完全转化,其反应速率是通常  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 8—10 倍,并具有优异的稳定性。高分辨透射电镜数据表明,这类  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒暴露的活性(110)晶面占纳米棒表面的 40%以上,而这类晶面上存在较多的 CO 氧化活性中心( $\text{CO}^{3+}$ 物种),这就从原子、分子层次上证明了纳米催化材料的形貌效应。更为重要的是,这类纳米棒材料在接近汽车发动机冷启动的条件(大量水汽和  $\text{CO}_2$  存在,  $150^\circ\text{C}$ — $400^\circ\text{C}$ )下表现出非常好的 CO 氧化性能和结构稳定性,不仅可有

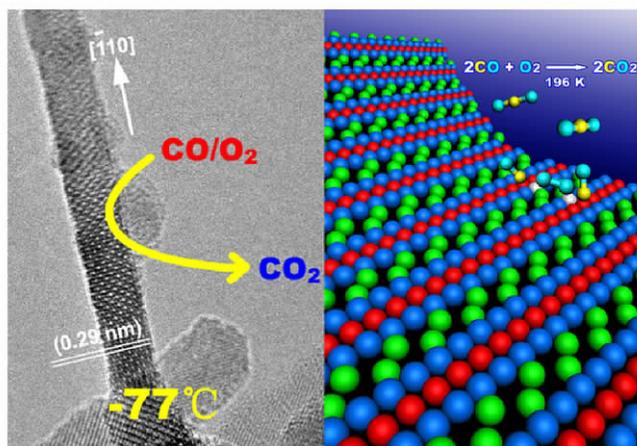


图 5  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒上的 CO 低温氧化<sup>[15]</sup>

效催化排放尾气中的 CO 和烃类化合物氧化为水和  $\text{CO}_2$ ,而且使用后的纳米棒结构没有发生明显变化<sup>[15,16]</sup>。

这种通过形貌控制优先暴露活性晶面的方法也可以适用于其他金属氧化物体系,对纳米催化的基础研究和开发新一代高性能的金属氧化物催化剂提供了重要的理论和实践基础。

## 3 界面限域效应和催化中的“表面强相互作用”

纳米结构限域的配位不饱和位是众多酶催化和均相催化反应的活性中心。在负载型催化剂上,控制制备和循环往复利用这类配位不饱和的结构组合,对多相催化发展具有重要意义,也是催化基础理论研究的一个巨大挑战。借助贵金属表面与 FeO 膜分子中铁原子之间的强相互作用产生的界面限域效应,结合表面科学实验和密度泛函理论的研究结果,可成功地构建表面配位不饱和亚铁(Coordinatively Unsaturated Ferrous, CUF)结构。这种界面限域的 CUF 中心与金属载体的协同,在分子氧低温活化中显示了非常独特的催化活性,将其应用于一氧化碳(CO)富氢气氛下选择性氧化(PROX),在质子膜燃料电池(PEMFC)实际工作的低温以及水蒸气和  $\text{CO}_2$  存在条件下,成功实现了燃料氢气中微量 CO 的高效去除<sup>[17]</sup>。

选择氧化是化工过程中涉及面非常广的一类催化过程,在采用空气中氧气作氧化剂时,往往需要较高反应温度,才能使稳定的氧分子在催化剂的帮助下解离成具有氧化活性的原子态物种。但是,在高温条件下,这种活性原子氧往往具有较差的选择性,在将反应物氧化成目标产物的同时,往往容易导致深度氧化,释放出大量的温室气体  $\text{CO}_2$ ,降低资源的利用效率。因此,设计和调控催化剂,实现温和条件下分子氧的高效活化,是对催化基础理论和催化剂创制的一大挑战。在研究和认识自然界中高效单加氧酶作用原理的基础上,通过采用多种先进的表面和纳米研究手段,并结合理论研究和模拟,在贵金属铂表面成功

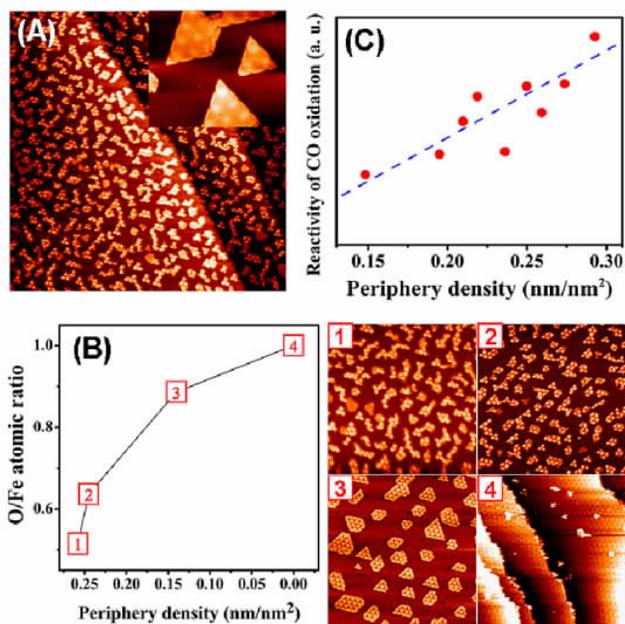


图6 Pt(111)表面 FeO 纳米岛边缘的催化活性和在 COPROX 过程中的催化作用<sup>[17]</sup>

构建具有配位不饱和的亚铁纳米结构,并成功地实现室温条件下分子氧的高效活化,用于催化 CO 的低温脱除和甲醇的选择氧化等反应<sup>[17]</sup>。

已有的实验研究表明,CO 在贵金属表面极强的吸附作用,会严重阻塞贵金属表面催化反应的活性位。在大量涉及贵金属催化的反应体系(如铂催化加氢反应,燃料电池铂催化剂等)中,微量的 CO 存在就会导致催化剂的迅速失活。我们的研究发现,在金属铂表面控制沉积 2—5nm 大小的规整氧化铁小岛,由于贵金属铂表面与铁原子的强相互作用,在特定条件下,可使得表面氧化铁物种稳定保持在低价的氧化亚铁(FeO)状态,这样,在纳米氧化亚铁岛边缘可形成一种配位不饱和的亚铁中心(CUF)。这种由界面限域稳定的 CUF 中心,具有非常高的对分子氧的吸附能力(吸附能为-1.1eV)。采用 DFT 方法对这一结果进行理论分析,结果表明,在 CUF 中心吸附的分子氧在几乎不需要活化能的情况下能迅速解离,形成具有很高反应活性的吸附态原子氧物种。

将这一由基础研究取得的概念推广到真实催化剂的创制过程,可成功地制备出了 SiO<sub>2</sub> 承载的、

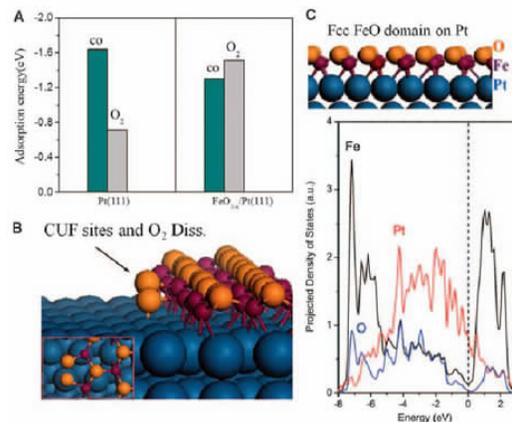


图7 Pt(111)面和 FeO<sub>1-x</sub>/Pt(111)面对 CO 和 O<sub>2</sub> 的吸附能计算结果<sup>[17]</sup>

粒子尺寸在 3—5nm 左右的 Pt-Fe 催化剂,用于氢气中微量 CO 的催化脱除反应(PROX)。实验表明,当原料气的配比为 CO :O<sub>2</sub> :H<sub>2</sub> 为 1 :0.5 :98.5 时,在室温条件下,CO 的转化率和氧分子氧化 CO 的选择性均达到 100%,也就是说,在大量氢气存在条件下,该催化剂活化的原子氧物种高度选择性地进行了 CO 氧化反应,而没有与 H<sub>2</sub> 反应生成水。而在相似条件下,采用通常的铂催化剂,CO 的转化率仅为 5%左右。通过由新近落成的上海光源装置产生的高强度辐射光源,对真实催化反应过程中催化剂表面活性中心的结果进行原位-动态表征,发现在催化反应达到稳态时,催化剂表面的铁物种处于低价的亚铁状态,这一结果很好地验证了基础研究和理论分析的结论。将这一催化剂推广到质子交换膜燃料电池燃料气氢气中微量(30ppm) CO 的脱除的实际过程,在燃料电池真实操作的 60℃低温以及 25%CO<sub>2</sub> 和 20%水蒸汽条件下,成功实现了 CO 完全脱除(<1ppm)。催化剂已正常运行超过 1 500 小时。

进一步的研究表明,在这一高效的催化体系中,贵金属铂的作用除了提供 CO 吸附位以外,另一个非常重要的作用就是像生物酶中的蛋白配体一样,通过与铁原子的相互作用提供了一种纳米界面限域机制,稳定了具有高活性的 CUF 结构,并在催化反应中实现了循环往复。依据这一概念,进一

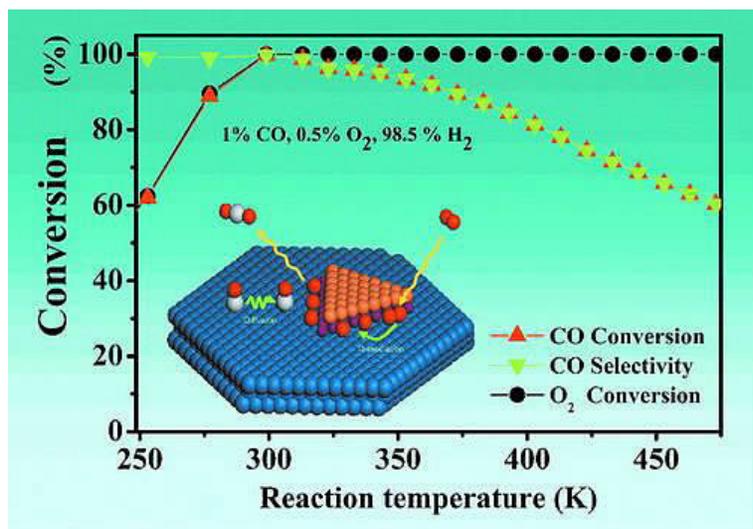


图8 当原料气的配比一定时,在室温条件下,CO的转化率和O<sub>2</sub>氧化CO的选择性均达到100%

步寻找合适的衬底材料(如纳米结构碳材料、复合材料等),使其在催化剂中发挥与贵金属铂相似的功效,可实现这类催化剂中贵金属的替代。同时,由这项研究发展起来的“界面限域催化”概念,对于更好地认识和理解催化中的“强相互作用”,创制新的纳米催化体系,提供了重要的理论基础和科学指导。

综上所述,“纳米技术”提供了一种不改变催化剂组成,而能有效、定量地调控多相担载催化剂表面结构和电子性质的有效途径。可以预料,随着相关交叉学科的发展,纳米技术在催化中的作用将会变得越来越重要,分子水平上对催化剂进行设计变得越来越现实可行。

感谢科技部“973”“天然气和合成气优化利用的催化基础”项目、国家自然科学基金委员会“纳米重大项目”和中科院“纳米催化”创新工程方向性项目的资助。

#### 主要参考文献

- 1 Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: VCH, 1997.
- 2 Nilsson A, Pettersson L G M, Nørskov J K. Chemical bonding at surfaces and interfaces. Amsterdam: Elsevier,

2008.

- 3 Anderson J R, Boudart M. Catalysis, Science and Tehcnology. Berlin: Springer, 1981.
- 4 Thomas J M and Thomas W J. Principles and practice of heterogeneous catalysis. Weinheim: VCH, 1997.
- 5 Ertl G. Heterogeneous catalysis on the atomic scale. Chemical Record, 2001, 1(1): 33-45.
- 6 Gates B C. Catalytic Chemistry. New York: Wiley, 1992.
- 7 Somorjai G A. Introduction to surface chemistry and catalysis. New York: Wiley, 1994.
- 8 Bell A T. The Impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. Science, 2003, 299: 1 688-1 691.
- 9 包信和. 纳米限域体系的催化特性. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(10): 1 125-1 133.
- 10 Pan X L, Bao X H. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. Chem. Commun., (Invited Feature Article), 2008, 6 271-6 281.
- 11 Chen W, Pan X L, Bao X H et al. Facile autoreduction of Iron Oxide/Carbon nanotube encapsulates. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (10): 3 136-3 137.
- 12 Chen W, Pan X L, Bao X H et al. Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129 (23): 7 421-7 426.
- 13 Chen W, Pan X L, Bao X H et al. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch Iron catalyst. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130 (29): 9 414-9 419.
- 14 Pan X L, Chen W, Bao X H et al. Enhanced ethanol production inside Carbon nanotube reactors containing catalytic particles. Nature materials, 2007: 6 507-6 511.
- 15 Xie X W, Li Y, Liu Z Q et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods. Nature, 2009, (458): 746-749.

16 Xie X W, Shen W J. Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance, *Nanoscale*, 2009, (1): 50-60.

17 Qiang Fu, Wei-Xue Li et al. Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation. *Science*, 2010, 328: 1 141-1 144.

### Nanocatalysis Toward Reality

Bao Xinhe Shen Wenjie Pan Xiulian Fu Qiang Li Weixue

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS 116023 Dalian)

**Abstract** Several examples have been presented to demonstrate a successful translation of the novel concepts of nano-confined catalysis into the real catalytic processes. The concepts shown in the model catalysts are based on the synergetic electron confinements derived from the channels of carbon nanotubes and the interface between noble-metal and oxides with coordinately unsaturated low valent states. Their realization and application in several catalytic reactions, such as selective oxidation and syngas conversion illustrate a promising and efficient way to design active sites for nanocatalysts.

**Keywords** catalysis, nano, carbon material, energy

**包信和** 物理化学家,中国科学院院士。中科院大连化学物理研究所研究员。1959年8月出生于江苏扬中。1982年毕业于复旦大学化学系,1987年获该校博士学位。曾在德国马普学会 Fritz-Haber 研究所做访问学者。主要从事表面化学与催化基础和应用研究。发表 SCI 论文 378 篇,其中在 *Science*, *Nature Mat.*, *Advanced Mat.*, *PNAS*, *Angew. Chem.*, *JACS* 等权威期刊上发表论文 111 篇;申报专利 57 件(其中授权 20 件);获国家自然科学二等奖,辽宁省自然科学一等奖、国家教委科技进步奖二等奖、香港“求是”“杰出青年学者奖”等;任 *J. Nat. Gas Chem.* 主编、《科学通报》副主编。曾任第七届国际天然气转化大会和第四届国际碳催化大会主席。英国女王 Belfast 大学荣誉教授、香港中文大学、澳门科技大学和北京大学等客座教授;2009 年当选为英国皇家化学会会士。两次被科技部聘为“973”项目首席科学家,担任国家“973”计划第四届顾问组成员。E-mail: xhbao@dicp.ac.cn